

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-212222

(43)Date of publication of application : 02.08.2000

(51)Int.Cl.

C08F 20/06
C08F 2/00

(21)Application number : 11-010859

(71)Applicant : NIPPON SHOKUBAI CO LTD

(22)Date of filing : 19.01.1999

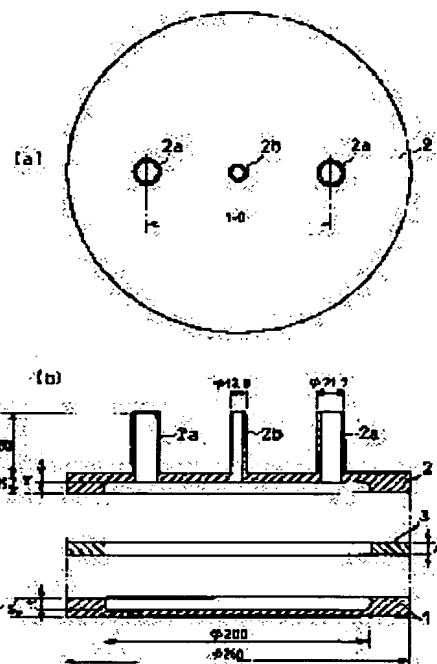
(72)Inventor : SHIOJI NAOTAKE

(54) PARTIALLY NEUTRALIZED (METH)ACRYLIC ACID POLYMER AND ITS PREPARATION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To produce a partially neutralized (meth) acrylic acid polymer which has excellent physical properties required for thickeners for cataplasms, dug soil treating, agents or dredged soil treating agents or for various uses such as various thickeners, flocculating agents, and to provide a preparation process thereof.

SOLUTION: A partially neutralized (meth)acrylic acid polymer having an intrinsic viscosity at 30° C within the range of from 60 to 120 ml/mmol and an ion-exchange water-insoluble content of 2 wt.% or lower is prepared, for example, by introducing a monomer component, comprising an aqueous solution of acrylic acid and an aqueous solution of sodium acrylate treated with active carbon, and ion-exchange water into a flask, removing dissolved oxygen and adding a polymerization initiator and, if required, a chain-transfer agent. Subsequently, the above-reaction solution is introduced into a polymerization vessel consisting of a vessel part 1, a lid part 2, a packing part 3, or the like and stationary polymerization is carried out. After the polymerization is over, a gel-like reaction product (polymerized product) is taken out from the polymerization vessel and vacuum dried at 70° C for 8 hours.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

07.07.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2000-212222

(P 2 0 0 0 - 2 1 2 2 2 A)

(43) 公開日 平成12年 8 月 2 日 (2000. 8. 2)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	ターマコード (参考)
C08F 20/06		C08F 20/06	4J011
2/00		2/00	Z 4J100

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全11頁)

(21) 出願番号	特願平11-10859	(71) 出願人	000004628 株式会社日本触媒 大阪府大阪市中央区高麗橋 4 丁目 1 番 1 号
(22) 出願日	平成11年 1 月 19 日 (1999. 1. 19)	(72) 発明者	塩路 尚武 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の 1 株式会社日本触媒内
		(74) 代理人	100080034 弁理士 原 謙三

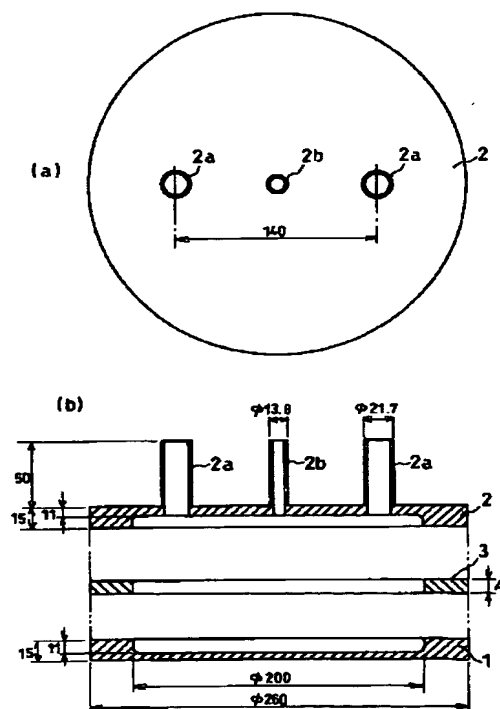
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 部分中和 (メタ) アクリル酸系重合体およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 例えば、パップ剤用増粘剤、掘削土処理剤、浚渫土処理剤、或いは、各種増粘剤や凝集剤等の各種用途に用いた場合に要求される諸物性に優れた部分中和 (メタ) アクリル酸系重合体、および、その製造方法を提供する。

【解決手段】 例えば、アクリル酸水溶液および活性炭処理されたアクリル酸ナトリウム水溶液からなる単量体成分と、イオン交換水とをフラスコに仕込み、溶存酸素を除去した後、重合開始剤と、必要に応じて連鎖移動剤とを添加する。次に、上記の反応液を、容器部 1、蓋体部 2、パッキング 3 等からなる重合容器に入れた後、静置重合を行う。重合終了後、重合容器からゲル状の反応生成物 (重合物) を取り出し、70℃で 8 時間、減圧乾燥させる。これにより、30℃における固有粘度が 60 ~ 120 ml / ミリモルの範囲内であり、かつ、イオン交換水に対する不溶解分が 2 重量%以下である部分中和 (メタ) アクリル酸系重合体を製造する。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】30℃における固有粘度が60ml／ミリモル～120ml／ミリモルの範囲内であり、かつ、イオン交換水に対する不溶解分が2重量%以下であることを特徴とする部分中和（メタ）アクリル酸系重合体。

【請求項 2】中和度が20モル%～95モル%の範囲内であることを特徴とする請求項 1 記載の部分中和（メタ）アクリル酸系重合体。

【請求項 3】酸型単量体および活性炭処理された（メタ）アクリル酸塩を主成分として含む単量体成分を重合することを特徴とする部分中和（メタ）アクリル酸系重合体の製造方法。

【請求項 4】重合開始時における上記単量体成分の反応液中の濃度が、20重量%～45重量%の範囲内であることを特徴とする請求項 3 記載の部分中和（メタ）アクリル酸系重合体の製造方法。

【請求項 5】得られる重合物を50℃～150℃で乾燥させることを特徴とする請求項 3 または 4 記載の部分中和（メタ）アクリル酸系重合体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、例えば、パップ剤用増粘剤、掘削土処理剤、浚渫土処理剤、或いは、各種増粘剤や凝集剤等の各種用途に好適に用いられる部分中和（メタ）アクリル酸系重合体、および、その製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来より、比較的重合度の高い部分中和（メタ）アクリル酸系重合体、例えば部分中和ポリアクリル酸ナトリウムは、パップ剤用増粘剤、掘削土処理剤、浚渫土処理剤、或いは、各種増粘剤や凝集剤等の各種用途に供されている。例えば、特開平 10-237110 号公報には、安定かつ均一な品質の部分中和ポリアクリル酸を製造する方法として、非金属製容器または非金属物質でコートした容器内で、アクリル酸を含むモノマーの部分中和並びに重合を行う方法が開示されている。

【0003】尚、掘削土処理剤によって処理（固化）される含水土壌等の掘削土は、どのようなものでもよい。上記含水土壌としては、具体的には、例えば、地中連続壁工法、泥水シールド工法等を採用した掘削工事での掘削時に発生する発生土を土砂と泥水とに分離し、該泥水を脱水プレスする等して固液分離を行った後、脱水ケーキ等として得られる汚泥；建設作業に伴って発生する泥水を沈殿槽に静置し、沈殿として得られる汚泥；掘削残土、軟弱残土；採石場並びに砕石場にて発生する含水石粉等の汚泥；等が挙げられる。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記従来の部分中和（メタ）アクリル酸系重合体は、重合度が

充分には高くないため、例えば、パップ剤用増粘剤として使用した場合には、硬くてしかも粘着性を有する基材を得ることができないという問題点を有している。また、例えば、掘削土処理剤として使用した場合には、所定の強度を有する処理土を得ることができないか、若しくは、掘削土に対して部分中和（メタ）アクリル酸系重合体を多量に添加しなければ所定の強度を有する処理土を得ることができないという問題点を有している。また、例えば、浚渫土処理剤として使用した場合には、十分に脱水された処理土を得ることができないという問題点を有している。

【0005】即ち、上記従来の部分中和（メタ）アクリル酸系重合体は、パップ剤用増粘剤、掘削土処理剤、浚渫土処理剤、或いは、各種増粘剤や凝集剤等の各種用途に用いた場合に要求される諸物性に劣っているという問題点を有している。それゆえ、各種用途に用いた場合に要求される諸物性に優れた部分中和（メタ）アクリル酸系重合体が囑望されている。

【0006】本発明は、上記従来の問題点に鑑みなされたものであり、その目的は、例えば、パップ剤用増粘剤、掘削土処理剤、浚渫土処理剤、或いは、各種増粘剤や凝集剤等の各種用途に好適に用いられる部分中和（メタ）アクリル酸系重合体、および、その製造方法を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本願発明者等は、部分中和（メタ）アクリル酸系重合体およびその製造方法について鋭意検討した。その結果、固有粘度が所定の範囲内であり、かつ、イオン交換水に対する不溶解分が所定量以下である部分中和（メタ）アクリル酸系重合体が、各種用途に用いた場合に要求される諸物性に優れていることを見い出すと共に、該部分中和（メタ）アクリル酸系重合体が、酸型単量体および活性炭処理された（メタ）アクリル酸塩を主成分として含む単量体成分を重合することによって得られることを見い出して、本発明を完成させるに至った。

【0008】即ち、請求項 1 記載の発明の部分中和（メタ）アクリル酸系重合体は、上記の課題を解決するために、30℃における固有粘度が60ml／ミリモル～120ml／ミリモルの範囲内であり、かつ、イオン交換水に対する不溶解分が2重量%以下であることを特徴としている。

【0009】請求項 2 記載の発明の部分中和（メタ）アクリル酸系重合体は、上記の課題を解決するために、請求項 1 記載の部分中和（メタ）アクリル酸系重合体において、中和度が20モル%～95モル%の範囲内であることを特徴としている。

【0010】また、請求項 3 記載の発明の部分中和（メタ）アクリル酸系重合体の製造方法は、上記の課題を解決するために、酸型単量体および活性炭処理された（メ

タ) アクリル酸塩を主成分として含む単量体成分を重合することを特徴としている。

【0011】請求項4記載の発明の部分中和(メタ)アクリル酸系重合体の製造方法は、上記の課題を解決するために、請求項3記載の製造方法において、重合開始時における上記単量体成分の反応液中の濃度が、20重量%~45重量%の範囲内であることを特徴としている。

【0012】請求項5記載の発明の部分中和(メタ)アクリル酸系重合体の製造方法は、上記の課題を解決するために、請求項3または4記載の製造方法において、得られる重合物を50℃~150℃で乾燥させることを特徴としている。

【0013】

【発明の実施の形態】本発明にかかる部分中和(メタ)アクリル酸系重合体は、30℃における固有粘度が60ml/ミリモル~120ml/ミリモルの範囲内であり、かつ、イオン交換水に対する不溶解分が2重量%以下である。また、本発明にかかる部分中和(メタ)アクリル酸系重合体の製造方法は、酸型単量体および活性炭処理された(メタ)アクリル酸塩を主成分として含む単量体成分を重合する方法である。

【0014】尚、本発明においては、30℃における固有粘度が60ml/ミリモル~120ml/ミリモルの範囲内である部分中和(メタ)アクリル酸系重合体を、「高重合度の部分中和(メタ)アクリル酸系重合体」と称することとする。

【0015】本発明にかかる部分中和(メタ)アクリル酸系重合体は、酸基の一部が中和されていればよく、中和度が20モル%~95モル%の範囲内である重合体がより好ましく、中和度が30モル%~90モル%の範囲内である重合体がさらに好ましい。

【0016】本発明にかかる部分中和(メタ)アクリル酸系重合体の原料として用いられる単量体成分は、重合することによって(メタ)アクリル酸系重合体の部分中和物を得ることができるものであればよく、特に限定されるものではないが、酸型単量体および活性炭処理された(メタ)アクリル酸塩(以下、(メタ)アクリル酸塩(A)と記す)を主成分(50モル%以上)として含むと共に、必要に応じて、これら酸型単量体および(メタ)アクリル酸塩(A)と共重合可能な単量体(以下、共重合単量体と記す)をさらに含むことができる。

【0017】尚、本発明において、単量体成分のモル数とは、酸型単量体、(メタ)アクリル酸塩(A)および共重合単量体の合計のモル数(総モル数)を指すこととする。また、部分中和(メタ)アクリル酸系重合体のモル数は、上記単量体成分のモル数と等しいこととする。従って、1モルの単量体成分を重合して得られる部分中和(メタ)アクリル酸系重合体のモル数は、1モルである。

【0018】上記の酸型単量体としては、具体的には、

例えば、アクリル酸、メタクリル酸、 α -ヒドロキシアクリル酸、クロトン酸等の不飽和モノカルボン酸系単量体；マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸等の不飽和ジカルボン酸系単量体；ビニルスルホン酸、アリルスルホン酸、メタリルスルホン酸、スチレンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、3-アリロキシ-2-ヒドロキシプロパンスルホン酸、スルホエチル(メタ)アクリレート、スルホプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシスルホプロピル(メタ)アクリレート、スルホエチルマレイミド等の不飽和スルホン酸系単量体；(メタ)アクリルアミドメタンホスホン酸、2-(メタ)アクリルアミド-2-メチルプロパンホスホン酸等の不飽和ホスホン酸系単量体；等が挙げられるが、特に限定されるものではない。これら酸型単量体は、一種類のみを用いてもよく、また、二種類以上を併用してもよい。上記例示の酸型単量体のうち、不飽和モノカルボン酸系単量体がより好ましく、(メタ)アクリル酸がさらに好ましく、アクリル酸が特に好ましい。

【0019】上記(メタ)アクリル酸塩(A)を構成する(メタ)アクリル酸塩としては、具体的には、例えば、アクリル酸を1価金属、2価金属、アンモニア、有機アミン等で中和してなる中和物、即ち、アクリル酸ナトリウム、アクリル酸カリウム、アクリル酸マグネシウム、アクリル酸カルシウム、アクリル酸アンモニウム等；メタクリル酸を1価金属、2価金属、アンモニア、有機アミン等で中和してなる中和物、即ち、メタクリル酸ナトリウム、メタクリル酸カリウム、メタクリル酸マグネシウム、メタクリル酸カルシウム、メタクリル酸アンモニウム等；等が挙げられる。これら(メタ)アクリル酸塩は、一種類のみを用いてもよく、また、二種類以上を併用してもよい。上記例示の(メタ)アクリル酸塩のうち、(メタ)アクリル酸ナトリウムがより好ましく、アクリル酸ナトリウムがさらに好ましい。

【0020】(メタ)アクリル酸塩を活性炭で処理することにより、該(メタ)アクリル酸塩に添加されている重合禁止剤、並びに、単量体成分の重合に対して悪影響を及ぼす各種不純物を除去することができる。そして、酸型単量体および(メタ)アクリル酸塩(A)を主成分として含む単量体成分を重合することにより、高重合度の部分中和(メタ)アクリル酸系重合体を得ることができる。尚、(メタ)アクリル酸塩を活性炭で処理する方法、つまり、(メタ)アクリル酸塩(A)を得る方法については後述する。

【0021】単量体成分に占める上記酸型単量体および(メタ)アクリル酸塩(A)の合計の割合は、50モル%以上であり、60モル%以上であることがより好ましい。上記の割合が50モル%未満である場合には、得られる部分中和(メタ)アクリル酸系重合体が諸物性に劣るので好ましくない。

【0022】(メタ)アクリル酸塩(A)の酸型単量体に対する割合は、モル比で0.25~20の範囲内であることが好ましく、0.45~15の範囲内であることがより好ましい。上記モル比が0.25未満である場合には、高重合度の部分中和(メタ)アクリル酸系重合体を得ることが困難であるので好ましくない。一方、上記モル比が20を超える場合には、得られる部分中和(メタ)アクリル酸系重合体が諸物性に劣るので好ましくない。

【0023】上記の共重合単量体としては、具体的には、例えば、アクリル酸、メタクリル酸を、1価金属、2価金属、アンモニア、有機アミン等で中和してなる中和物であって、かつ、活性炭処理されていないもの； α -ヒドロキシアクリル酸、クロトン酸等の不飽和モノカルボン酸系単量体を、1価金属、2価金属、アンモニア、有機アミン等で中和してなる中和物；マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸等の不飽和ジカルボン酸系単量体を、1価金属、2価金属、アンモニア、有機アミン等で中和してなる中和物；ビニルスルホン酸、アリルスルホン酸、メタリルスルホン酸、スチレンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、3-アリロキシ-2-ヒドロキシプロパンスルホン酸、スルホエチル(メタ)アクリレート、スルホプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシスルホプロピル(メタ)アクリレート、スルホエチルマレミド等の不飽和スルホン酸系単量体を、1価金属、2価金属、アンモニア、有機アミン等で中和してなる中和物；(メタ)アクリルアミド、 ϵ -ブチル(メタ)アクリルアミド等のアミド系単量体；(メタ)アクリル酸エステル、スチレン、2-メチルスチレン、酢酸ビニル等の疎水性単量体；3-メチル-2-ブテン-1-オール(プレノール)、3-メチル-3-ブテン-1-オール(イソプレノール)、2-メチル-3-ブテン-2-オール(イソブレンアルコール)、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールモノイソプレノールエーテル、ポリプロピレングリコールモノイソプレノールエーテル、ポリエチレングリコールモノアリルエーテル、ポリプロピレングリコールモノアリルエーテル、グリセロールモノアリルエーテル、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、グリセロールモノ(メタ)アクリレート、ビニルアルコール等の水酸基含有不飽和単量体；ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリレート等のカチオン性単量体；(メタ)アクリロニトリル等のニトリル系単量体；(メタ)アクリルアミドメタンホスホン酸、2-(メタ)アクリルアミド-2-メチルプロパンホスホン酸等の含リン単量体を、1価金属、2価金属、アンモニア、有機アミン等で中和してなる中和物；等が

挙げられるが、特に限定されるものではない。これら共重合単量体は、必要に応じて、一種類を用いてもよく、また、二種類以上を用いてもよい。

【0024】共重合単量体を用いる場合における、単量体成分に占める共重合単量体の割合は、50モル%未満であり、40モル%未満であることがより好ましい。つまり、共重合単量体は、酸型単量体および(メタ)アクリル酸塩(A)を主成分として含む単量体成分を重合して得られる部分中和(メタ)アクリル酸系重合体の諸物性を損なわない範囲内で以て、上記単量体成分に含まれることができる。

【0025】(メタ)アクリル酸塩を活性炭で処理する方法は、特に限定されるものではないが、具体的には、例えば、(メタ)アクリル酸塩の水溶液と活性炭とを混合・攪拌した後、該活性炭を濾過等によって除去する方法が簡便である。尚、活性炭処理されていない(メタ)アクリル酸塩を多量に含む単量体成分を重合した場合には、重合禁止剤や各種不純物の悪影響によって、高重合度の部分中和(メタ)アクリル酸系重合体を得ることができない。

【0026】処理を行うのに好適な活性炭は、(メタ)アクリル酸塩に添加されている重合禁止剤や、単量体成分の重合に対して悪影響を及ぼす各種不純物を除去することができ、かつ、該(メタ)アクリル酸塩の品質や、部分中和(メタ)アクリル酸系重合体の製造に対して悪影響を及ぼさないものであればよく、特に限定されるものではない。該活性炭としては、例えば、ヤシガラや木材、石炭等の材料を原料として製造された一般的な活性炭が挙げられる。活性炭の形状としては、例えば、成形炭、破碎炭、顆粒炭、球状炭等の粒状活性炭；薬品賦活炭、蒸気賦活炭等の粉状活性炭；等が挙げられる。また、活性炭の比表面積は、 $500\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることが好ましく、 $1,000\text{ m}^2/\text{g} \sim 3,000\text{ m}^2/\text{g}$ の範囲内であることがより好ましい。

【0027】(メタ)アクリル酸塩1モルに対する活性炭の使用量は、0.01g以上であることが好ましく、0.05g~5gの範囲内であることがより好ましく、0.08g~1gの範囲内であることが特に好ましい。上記の使用量が0.01g未満である場合には、(メタ)アクリル酸塩に添加されている重合禁止剤や、単量体成分の重合に対して悪影響を及ぼす各種不純物を充分に除去(吸着)することができないおそれがあるので好ましくない。一方、5gを超える使用量で以て活性炭を使用しても、上記の範囲内で使用した場合と比較して、除去効率等の更なる向上は殆ど期待できない。また、活性炭を多量に使用することになるので、濾過等の除去工程(後処理工程)の負担が大きくなる。

【0028】(メタ)アクリル酸塩を活性炭で処理する際の処理条件は、該活性炭の種類や使用量、(メタ)アクリル酸塩に添加されている重合禁止剤の種類や添加

量、或いは、各種不純物の含有量等に応じて設定すればよく、特に限定されるものではないが、処理時における(メタ)アクリル酸塩の水溶液中の濃度は、10重量%~40重量%の範囲内であることがより好ましい。該水溶液のpHは、7以上であることが好ましく、8~14の範囲内であることがより好ましく、9~12の範囲内であることがさらに好ましい。処理温度は、0℃~50℃であることが好ましく、10℃~30℃であることがより好ましい。処理時間は、1分間~120分間であることが好ましく、5分間~60分間であることがより好ましい。上記処理条件で以て(メタ)アクリル酸塩を処理することにより、(メタ)アクリル酸塩(A)が得られる。

【0029】尚、(メタ)アクリル酸は重合禁止剤や各種不純物と比較して、活性炭に吸着され易い。従って、(メタ)アクリル酸は勿論のこと、(メタ)アクリル酸をアルカリで部分中和してなる部分中和(メタ)アクリル酸塩、即ち、(メタ)アクリル酸と(メタ)アクリル酸塩との混合物を活性炭で処理しても、重合禁止剤や各種不純物を十分に除去(吸着)することができない。

【0030】上記の単量体成分を水溶液重合することにより、本発明にかかる部分中和(メタ)アクリル酸系重合体が得られる。水溶液重合時には、静置重合することが特に好ましい。また、水溶液重合は、該水溶液中に溶解している溶存酸素を、例えば窒素ガスをバブリングする等の方法で以て予め除去した状態で実施することが望ましい。

【0031】本発明にかかる製造方法においては、重合開始剤の存在下で単量体成分を水溶液重合させる。重合開始剤としては、具体的には、例えば、過酸化水素；過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩；2, 2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)二塩酸塩、2, 2'-アゾビス[2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]二塩酸塩、4, 4'-アゾビス(4-シアノバレリン酸)、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル)等のアゾ系化合物；過酸化ベンゾイル、過酸化ラウロイル、過酢酸、過コハク酸、ジ-tert-ブチルパーオキシド、tert-ブチルハイドロパーオキシド、クメンハイドロパーオキシド等の有機過酸化物；等のラジカル重合開始剤等が挙げられるが、特に限定されるものではない。これら重合開始剤は、一種類のみを用いてもよく、また、二種類以上を併用してもよい。上記例示の重合開始剤のうち、アゾ系化合物が特に好ましい。単量体成分1モルに対する重合開始剤の使用量は、特に限定されるものではないが、0.0001g~0.05gの範囲内が好適である。

【0032】尚、本発明にかかる製造方法においては、必要に応じて、例えば、(重)亜硫酸塩や遷移金属塩等

の還元剤(重合促進剤)を、重合開始剤と併用することもできる。これにより、単量体成分の重合がより一層促進される。重合開始剤に対する還元剤の使用割合は、特に限定されるものではない。

【0033】また、本発明にかかる製造方法においては、必要に応じて、連鎖移動剤(重合度調整剤)を、重合開始剤と併用することもできる。連鎖移動剤としては、具体的には、例えば、チオグリコール酸、チオ酢酸、メルカプトエタノール等の含硫黄化合物；亜リン酸、亜リン酸ナトリウム等の亜リン酸系化合物；次亜リン酸、次亜リン酸ナトリウム等の次亜リン酸系化合物；メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール等のアルコール類；等が挙げられるが、特に限定されるものではない。これら連鎖移動剤は、必要に応じて、一種類を用いてもよく、また、二種類以上を用いてもよい。上記例示の連鎖移動剤のうち、次亜リン酸系化合物がより好ましく、次亜リン酸ナトリウムが特に好ましい。単量体成分1モルに対する連鎖移動剤の使用量は、重合開始剤との組み合わせ等に応じて設定すればよく、特に限定されるものではないが、0.0001g~0.05gの範囲内が好適である。

【0034】単量体成分を重合する際の重合条件は、該単量体成分の組成、或いは、重合開始剤や連鎖移動剤の種類や使用量等に応じて設定すればよく、特に限定されるものではないが、重合開始時における上記単量体成分の反応液中の濃度は、20重量%~45重量%の範囲内であることがより好ましい。重合温度は、5℃~120℃であることが好ましく、15℃~90℃であることがより好ましい。重合時間は、30分間~10時間であることが好ましく、1時間~5時間であることがより好ましい。上記重合条件で以て単量体成分を重合することにより、ゲル状の反応生成物、即ち、重合物が得られる。

【0035】そして、得られる重合物を50℃~150℃で乾燥させることにより、乾燥物である部分中和(メタ)アクリル酸系重合体が得られる。重合物を乾燥させる際には、乾燥し易いように、重合物を切断する等して表面積を大きくすること、並びに、減圧乾燥することが望ましい。乾燥温度が50℃よりも低い場合には、重合物を十分に乾燥させることができないので好ましくない。一方、乾燥温度が150℃よりも高い場合には、重合物の熱架橋が起こるため、不溶解物が多量に生成する。つまり、得られる部分中和(メタ)アクリル酸系重合体の不溶解分が2重量%を超えるので好ましくない。さらに、乾燥温度が180℃よりも高い場合には、逆に、重合物の主鎖や架橋点の切断が起こるため、重合度が低下する。つまり、得られる部分中和(メタ)アクリル酸系重合体の固有粘度が60ml/ミリモル未満となるので好ましくない。尚、乾燥時間は、重合物に含まれる水分量や、乾燥温度等に応じて設定すればよく、特に

10

20

30

40

50

限定されるものではない。

【0036】上記の製造方法により、高重合度の部分中和（メタ）アクリル酸系重合体を安価に製造することができる。本発明にかかる部分中和（メタ）アクリル酸系重合体は、30℃における固有粘度が60ml/ミリモル～120ml/ミリモルの範囲内であり、かつ、イオン交換水に対する不溶解分が2重量%以下である。また、本発明にかかる部分中和（メタ）アクリル酸系重合体は、前記中和度が20モル%～95モル%の範囲内である。尚、固有粘度並びに不溶解分の測定方法については、後段にて詳述する。

【0037】本発明にかかる部分中和（メタ）アクリル酸系重合体は、高重合度であるので、例えば、バップ剤用増粘剤、掘削土処理剤、浚渫土処理剤、或いは、各種増粘剤や凝集剤等の各種用途に好適に用いられる。

【0038】

【実施例】部分中和（メタ）アクリル酸系重合体の固有粘度および不溶解分の測定方法を、下記に示す。従って、固有粘度および不溶解分は、下記測定方法に基づいて定義される数値である。

【0039】〔固有粘度の測定方法〕容量200mlの三角フラスコに、十分に乾燥した部分中和（メタ）アクリル酸系重合体2ミリモルを精秤した後、イオン交換水100mlを添加し、20時間静置して該部分中和（メタ）アクリル酸系重合体を溶解させる。次に、マグネチックスターラを用いて水溶液を2時間攪拌した後、G-1ガラスフィルタを用いて濾過することにより、不溶物を除去する。これにより、部分中和（メタ）アクリル酸系重合体の0.02ミリモル/ml水溶液を得る。

【0040】次に、4N水酸化ナトリウム水溶液50mlを攪拌しながら、該水溶液に上記部分中和（メタ）アクリル酸系重合体水溶液50mlを添加することにより、部分中和（メタ）アクリル酸系重合体の0.01ミリモル/ml水溶液を得る。次いで、この部分中和（メタ）アクリル酸系重合体水溶液を、2N水酸化ナトリウム水溶液で希釈することにより、部分中和（メタ）アクリル酸系重合体の0.008ミリモル/ml水溶液、0.006ミリモル/ml水溶液、0.004ミリモル/ml水溶液、および0.002ミリモル/ml水溶液をそれぞれ得る。

【0041】次に、4本のキャノンフェンスケ動粘度計（草野科学器械製作所製；番号 100）に、上記四種類の水溶液を10ml入れ、これら動粘度計を、水温が30℃に予め調節された恒温水槽に30分間浸漬した後、測定を開始する。つまり、所定の目盛り間を水溶液が流下するのに要する時間t（秒）を測定する。また、水溶液の代わりに2N水酸化ナトリウム水溶液をブランクとして用いて同一の操作を行い、該水溶液が流下するのに要する時間t₀（秒）を測定する。

【0042】4本の動粘度計についてそれぞれ、相対粘

度 η_{rel} （= t/t_0 ）、比粘度 η_{sp} （= $\eta_{rel} - 1$ ）、および還元粘度 η_{sp}/C を算出する。尚、該「C」は、部分中和（メタ）アクリル酸系重合体水溶液の濃度（ミリモル/ml）である。

【0043】そして、部分中和（メタ）アクリル酸系重合体水溶液の濃度C（ミリモル/ml）を横軸に、還元粘度 η_{sp}/C （ml/ミリモル）を縦軸にしてグラフを作成して上記4つの算出値をプロットし、これら算出値を通る直線と縦軸との交点を、固有粘度（ml/ミリモル）とする。

【0044】〔不溶解分の測定方法〕容量500mlのビーカーに、イオン交換水500gを入れ、マグネチックスターラを用いて攪拌しながら、該イオン交換水に、十分に乾燥した部分中和（メタ）アクリル酸系重合体1.0gを添加する。次に、この混合物をジャーテスターを用いて2時間攪拌した後、32メッシュのフィルタを用いて濾過することにより、不溶物を取り出す。そして、この不溶物を乾燥させないで秤量し、次式

$$\text{不溶解分 (\%)} = \{ \text{不溶物の重量 (g)} / 500 \text{ (g)} \} \times 100$$

に基づいて不溶解分を算出する。

【0045】以下、実施例および比較例により、本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらにより何ら限定されるものではない。尚、実施例および比較例に記載の「部」は、「重量部」を示し、「%」は、「重量%」を示す。

【0046】〔実施例1〕まず、（メタ）アクリル酸塩（A）を調製した。即ち、攪拌装置等を備えた容量1Lのビーカーに、イオン交換水310部と、水酸化ナトリウム48%水溶液328部とを仕込んだ。一方、該ビーカーの上方に設置した滴下ロートに、アクリル酸80%水溶液を所定量仕込んだ。次いで、ビーカー内の水溶液を攪拌しながら20℃に調節した後、該アクリル酸水溶液を徐々に滴下して中和を開始した。滴下期間中は、ビーカー内の中和液の温度を20℃～30℃に維持した。そして、ビーカー内の中和液のpHが10.0となった時点で、アクリル酸水溶液の滴下を終了した。該アクリル酸水溶液の滴下量は、約355部であった。

【0047】滴下終了後、ビーカーにイオン交換水を加えて、全量を1000部とした。これにより、アクリル酸ナトリウム37%水溶液を得た。この水溶液に、活性炭（武田薬品工業株式会社製；商品名「白鷺M」）0.98部を添加した後、20分間攪拌した。その後、0.45μのメンブランフィルターを用いて濾過することによって活性炭を除去した。上記操作によって、（メタ）アクリル酸塩（A）としての、アクリル酸ナトリウム37%水溶液を調製した。

【0048】次に、部分中和（メタ）アクリル酸系重合体を製造した。即ち、窒素ガス導入管および攪拌装置等を備えた容量2Lの4ツロフラスコに、アクリル酸80

%水溶液221.2部、および、上記(メタ)アクリル酸塩(A)37%水溶液624.4部からなる単量体成分と、イオン交換水339.4部とを仕込んだ。従って、中和度は50モル%である。

【0049】次いで、フラスコ内の水溶液を攪拌しながら、窒素ガスを30分間バブリングすることにより、該水溶液中に溶解している溶存酸素を除去した。その後、この水溶液に、重合開始剤としての2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)二塩酸塩0.197%水溶液5部および2,2'-アゾビス[2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]二塩酸塩0.786%水溶液5部と、連鎖移動剤としての次亜リン酸ナトリウム1水和物0.983%水溶液5部とを添加した。従って、単量体成分1モルに対する、2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)二塩酸塩の使用量は、0.002gであり、2,2'-アゾビス[2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]二塩酸塩の使用量は、0.008gであり、次亜リン酸ナトリウム1水和物の使用量は、0.010gである。また、重合開始時における上記単量体成分の反応液中の濃度は、34%であ

る。

【0050】ここで、水溶液重合に用いた重合容器の構成について簡単に説明する。図1に示すように、重合容器は、扁平なセパラブルフラスコであり、容器部1、蓋体部2、パッキング3、および図示しないクリップ等からなっている。容器部1および蓋体部2はステンレス(SUS304)製であり、内面がフッ素樹脂コーティング(膜厚約300 μ m)されている。蓋体部2には、反応液を仕込むための2つの注入口2a・2aと、测温抵抗体(白金線)を差し込むための温度計挿入口2bとが設けられている。パッキング3はフッ素樹脂製であり、ドーナツ状に形成されている。そして、重合容器は、該重合容器内が反応液で満たされた状態となるように、反応液の仕込み量に応じてパッキング3の厚みAを変更することにより、その容量を適宜変更することができる。尚、重合容器の構成は、図1に示す構成にのみ限定されるものではない。また、図1に示す各寸法は、重合容器の一例を示すために付記したものであり、従って、重合容器の大きさ等は、特に限定されるものではない。

【0051】上記の反応液を重合容器に入れた後、該重合容器を、水温が28℃に予め調節された恒温水槽に浸漬した。すると、反応液の温度が直ちに上昇して重合が開始され、90分後に該温度は51.5℃(一次ピーク温度)に達した。その後、恒温水槽の水温を45℃に昇温させ、同温度で重合をさらに進行させたところ、25分後に該温度は56.5℃(二次ピーク温度)に達した。続いて、恒温水槽の水温を75℃に昇温させ、同温度に達した時点からさらに60分間、重合を進行させることにより、該重合を完結させた。終了後、恒温水槽の

水温を常温に下げて重合容器の反応生成物を冷却し、重合容器を解砕して該反応生成物を取り出した。これにより、ゲル状の反応生成物、即ち、重合物を得た。

【0052】そして、得られた重合物をハサミを用いて薄く切断した後、70℃で8時間、減圧乾燥させた。得られた乾燥物を、卓上型粉碎機(協立理工株式会社製;商品名「サンプルミル SK-M型」)で粉碎した後、分級することによって60メッシュ通過品を得た。

【0053】これにより、本発明にかかる部分中和(メタ)アクリル酸系重合体としての部分中和ポリアクリル酸ナトリウム(中和度50モル%)を製造した。前記方法で測定した部分中和ポリアクリル酸ナトリウムの固有粘度は、73ml/ミリモルであった。また、前記方法で測定した部分中和ポリアクリル酸ナトリウムの不溶解分は、0.0%であった。

【0054】〔実施例2〕先ず、実施例1と同様の操作を行い、(メタ)アクリル酸塩(A)を調製した。次に、次亜リン酸ナトリウム1水和物0.983%水溶液5部の代わりに、次亜リン酸ナトリウム1水和物0.0983%水溶液5部を添加した以外は、実施例1と同様の重合・操作を行い、部分中和ポリアクリル酸ナトリウム(中和度50モル%)を製造した。単量体成分1モルに対する次亜リン酸ナトリウム1水和物の使用量は、0.001gである。

【0055】前記方法で測定した部分中和ポリアクリル酸ナトリウムの固有粘度は、118ml/ミリモルであった。また、前記方法で測定した部分中和ポリアクリル酸ナトリウムの不溶解分は、1.8%であった。

【0056】〔実施例3〕先ず、実施例1と同様の操作を行い、(メタ)アクリル酸塩(A)を調製した。次に、部分中和(メタ)アクリル酸系重合体を製造した。即ち、実施例1と同様の4ツロフラスコに、アクリル酸80%水溶液361.8部、および、上記(メタ)アクリル酸塩(A)37%水溶液255.4部からなる単量体成分と、イオン交換水567.8部とを仕込んだ。従って、中和度は20モル%である。

【0057】次いで、フラスコ内の水溶液を攪拌しながら、窒素ガスを30分間バブリングすることにより、該水溶液中に溶解している溶存酸素を除去した。その後、この水溶液に、2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)二塩酸塩0.302%水溶液5部と、2,2'-アゾビス[2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]二塩酸塩0.905%水溶液5部と、次亜リン酸ナトリウム1水和物1.005%水溶液5部とを添加した。従って、単量体成分1モルに対する、2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)二塩酸塩の使用量は、0.003gであり、2,2'-アゾビス[2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]二塩酸塩の使用量は、0.009gであり、次亜リン酸ナトリウム1水和物の使用量は、0.010gである。また、重合

開始時における上記単量体成分の反応液中の濃度は、32%である。

【0058】上記の反応液を実施例1と同様の重合容器に入れた後、該重合容器を、水温が28℃に予め調節された恒温水槽に浸漬した。すると、反応液の温度が直ちに上昇して重合が開始され、103分後に該温度は53.5℃（一次ピーク温度）に達した。その後、恒温水槽の水温を45℃に昇温させ、同温度で重合をさらに進行させたところ、33分後に該温度は58.3℃（二次ピーク温度）に達した。続いて、恒温水槽の水温を75℃に昇温させ、同温度に達した時点からさらに60分間、重合を進行させることにより、該重合を完結させた。終了後、実施例1と同様の操作を行うことにより、部分中和ポリアクリル酸ナトリウム（中和度20モル%）を製造した。

【0059】前記方法で測定した部分中和ポリアクリル酸ナトリウムの固有粘度は、62ml/ミリモルであった。また、前記方法で測定した部分中和ポリアクリル酸ナトリウムの不溶解分は、0.5%であった。

【0060】〔実施例4〕先ず、実施例1と同様の操作を行い、（メタ）アクリル酸塩（A）を調製した。次に、部分中和（メタ）アクリル酸系重合体を製造した。即ち、実施例1と同様の4ツロフラスコに、アクリル酸80%水溶液126.0部、および、上記（メタ）アクリル酸塩（A）37%水溶液830.2部からなる単量体成分と、イオン交換水228.8部とを仕込んだ。従って、中和度は70モル%である。

【0061】次いで、フラスコ内の水溶液を攪拌しながら、窒素ガスを30分間バブリングすることにより、該水溶液中に溶解している溶存酸素を除去した。その後、この水溶液に、2, 2'-アゾビス（2-アミジノプロパン）二塩酸塩0.186%水溶液5部と、2, 2'-アゾビス〔2-（2-イミダゾリン-2-イル）プロパン〕二塩酸塩0.653%水溶液5部と、次亜リン酸ナトリウム1水和物0.560%水溶液5部とを添加した。従って、単量体成分1モルに対する、2, 2'-アゾビス（2-アミジノプロパン）二塩酸塩の使用量は、0.002gであり、2, 2'-アゾビス〔2-（2-イミダゾリン-2-イル）プロパン〕二塩酸塩の使用量は、0.007gであり、次亜リン酸ナトリウム1水和物の使用量は、0.006gである。また、重合開始時における上記単量体成分の反応液中の濃度は、34%である。

【0062】上記の反応液を実施例1と同様の重合容器に入れた後、該重合容器を、水温が28℃に予め調節された恒温水槽に浸漬した。すると、反応液の温度が直ちに上昇して重合が開始され、68分後に該温度は54.5℃（一次ピーク温度）に達した。その後、恒温水槽の水温を45℃に昇温させ、同温度で重合をさらに進行させたところ、22分後に該温度は60.1℃（二次ピー

ク温度）に達した。続いて、恒温水槽の水温を75℃に昇温させ、同温度に達した時点からさらに60分間、重合を進行させることにより、該重合を完結させた。終了後、実施例1と同様の操作を行うことにより、部分中和ポリアクリル酸ナトリウム（中和度70モル%）を製造した。

【0063】前記方法で測定した部分中和ポリアクリル酸ナトリウムの固有粘度は、69ml/ミリモルであった。また、前記方法で測定した部分中和ポリアクリル酸ナトリウムの不溶解分は、0.3%であった。

【0064】〔実施例5〕先ず、実施例1と同様の操作を行い、（メタ）アクリル酸塩（A）を調製した。次に、部分中和（メタ）アクリル酸系重合体を製造した。即ち、実施例1と同様の4ツロフラスコに、アクリル酸80%水溶液211.4部、上記（メタ）アクリル酸塩（A）37%水溶液596.7部および2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸30.1部からなる単量体成分と、イオン交換水346.8部とを仕込んだ。従って、中和度は48.5モル%である。

【0065】次いで、フラスコ内の水溶液を攪拌しながら、窒素ガスを30分間バブリングすることにより、該水溶液中に溶解している溶存酸素を除去した。その後、この水溶液に、2, 2'-アゾビス（2-アミジノプロパン）二塩酸塩0.194%水溶液5部と、2, 2'-アゾビス〔2-（2-イミダゾリン-2-イル）プロパン〕二塩酸塩0.774%水溶液5部と、次亜リン酸ナトリウム1水和物0.968%水溶液5部とを添加した。従って、単量体成分1モルに対する、2, 2'-アゾビス（2-アミジノプロパン）二塩酸塩の使用量は、0.002gであり、2, 2'-アゾビス〔2-（2-イミダゾリン-2-イル）プロパン〕二塩酸塩の使用量は、0.008gであり、次亜リン酸ナトリウム1水和物の使用量は、0.010gである。また、重合開始時における上記単量体成分の反応液中の濃度は、35%である。

【0066】上記の反応液を実施例1と同様の重合容器に入れた後、該重合容器を、水温が35℃に予め調節された恒温水槽に浸漬した。すると、反応液の温度が直ちに上昇して重合が開始され、72分後に該温度は82℃（一次ピーク温度）に達した。その後、恒温水槽の水温を75℃に昇温させ、同温度に達した時点からさらに60分間、重合を進行させることにより、該重合を完結させた。終了後、実施例1と同様の操作を行うことにより、アクリル酸/アクリル酸ナトリウム/2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸共重合体（モル比=48.5/48.5/3.0、中和度48.5モル%）を製造した。

【0067】前記方法で測定した部分中和（メタ）アクリル酸系重合体の固有粘度は、78ml/ミリモルであった。また、前記方法で測定した部分中和（メタ）ア

リル酸系重合体の不溶解分は、0.0%であった。

【0068】〔実施例6〕先ず、実施例1と同様の操作を行い、(メタ)アクリル酸塩(A)を調製した。次に、部分中和(メタ)アクリル酸系重合体を製造した。即ち、実施例1と同様の4ツロフラスコに、メタクリル酸53.4部、および、上記(メタ)アクリル酸塩

(A)37%水溶液893.6部からなる単量体成分と、イオン交換水243.0部とを仕込んだ。従って、中和度は85モル%である。

【0069】次いで、フラスコ内の水溶液を攪拌しながら、窒素ガスを30分間バブリングすることにより、該水溶液中に溶解している溶存酸素を除去した。その後、この水溶液に、2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)二塩酸塩0.248%水溶液5部と、2,2'-アゾビス[2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]二塩酸塩0.828%水溶液5部とを添加した。従って、単量体成分1モルに対する、2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)二塩酸塩の使用量は、0.003gであり、2,2'-アゾビス[2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]二塩酸塩の使用量は、0.010gである。また、重合開始時における上記単量体成分の反応液中の濃度は、32%である。

【0070】上記の反応液を実施例1と同様の重合容器に入れた後、該重合容器を、水温が33℃に予め調節された恒温水槽に浸漬した。すると、反応液の温度が直ちに上昇して重合が開始され、122分後に該温度は49.5℃(一次ピーク温度)に達した。その後、恒温水槽の水温を50℃に昇温させ、同温度で重合をさらに進行させたところ、33分後に該温度は62℃(二次ピーク温度)に達した。続いて、恒温水槽の水温を75℃に昇温させ、同温度に達した時点からさらに60分間、重合を進行させることにより、該重合を完結させた。終了後、実施例1と同様の操作を行うことにより、部分中和ポリ(メタ)アクリル酸ナトリウム(中和度85モル%)を製造した。

【0071】前記方法で測定した部分中和ポリ(メタ)アクリル酸ナトリウムの固有粘度は、70ml/ミリモルであった。また、前記方法で測定した部分中和ポリ(メタ)アクリル酸ナトリウムの不溶解分は、0.6%であった。

【0072】〔比較例1〕活性炭処理されていない(メタ)アクリル酸塩を用いて比較用の部分中和(メタ)アクリル酸系重合体を製造した。即ち、窒素ガス導入管、滴下ロートおよび攪拌装置等を備えた容量2Lの4ツロフラスコに、イオン交換水537.8部と、水酸化ナトリウム48%水溶液204.8部とを仕込んだ。一方、滴下ロートに、アクリル酸80%水溶液442.4部を仕込んだ。次いで、フラスコ内の水溶液を攪拌しながら20℃に調節した後、該アクリル酸水溶液を徐々に滴下

して中和を開始した。滴下期間中は、フラスコ内の中和液の温度を20℃~30℃に維持した。

【0073】滴下終了後、フラスコ内の水溶液を攪拌しながら、窒素ガスを30分間バブリングすることにより、該水溶液中に溶解している溶存酸素を除去した。従って、中和度は50モル%である。

【0074】その後、この水溶液に、2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)二塩酸塩0.197%水溶液5部と、2,2'-アゾビス[2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]二塩酸塩0.786%水溶液5部と、次亜リン酸ナトリウム1水和物0.983%水溶液5部とを添加した。従って、単量体成分1モルに対する、2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)二塩酸塩の使用量は、0.002gであり、2,2'-アゾビス[2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]二塩酸塩の使用量は、0.008gであり、次亜リン酸ナトリウム1水和物の使用量は、0.010gである。また、重合開始時における上記単量体成分の反応液中の濃度は、34%である。

【0075】上記の反応液を実施例1と同様の重合容器に入れた後、該重合容器を、水温が28℃に予め調節された恒温水槽に浸漬した。すると、反応液の温度が直ちに上昇して重合が開始され、113分後に該温度は47.5℃(一次ピーク温度)に達した。その後、恒温水槽の水温を45℃に昇温させ、同温度で重合をさらに進行させたところ、26分後に該温度は63.6℃(二次ピーク温度)に達した。続いて、恒温水槽の水温を75℃に昇温させ、同温度に達した時点からさらに60分間、重合を進行させることにより、該重合を完結させた。終了後、実施例1と同様の操作を行うことにより、比較用の部分中和ポリアクリル酸ナトリウム(中和度50モル%)を製造した。

【0076】前記方法で測定した比較用の部分中和ポリアクリル酸ナトリウムの固有粘度は、52ml/ミリモルであった。また、前記方法で測定した比較用の部分中和ポリアクリル酸ナトリウムの不溶解分は、1.2%であった。従って、活性炭処理されていないアクリル酸を用いて製造した比較用の部分中和ポリアクリル酸ナトリウムは、固有粘度が所定の範囲を下回っており、それゆえ、各種用途に用いた場合に要求される諸物性に劣っていることが判った。

【0077】〔比較例2〕先ず、実施例1と同様の重合・操作を行い、ゲル状の反応生成物、即ち、重合物を得た。そして、得られた重合物をハサミを用いて薄く切断した後、熱風循環式乾燥機を用いて160℃で4時間、乾燥させた。従って、該重合物の乾燥温度は、好適な範囲を超えている。得られた乾燥物を、卓上型粉碎机(同上)で粉碎した後、分級することによって60メッシュ通過品を得た。

【0078】これにより、比較用の部分中和ポリアクリ

ル酸ナトリウム（中和度 50 モル％）を製造した。前記方法で測定した比較用の部分中和ポリアクリル酸ナトリウムの固有粘度は、 $12 \text{ ml} / \text{ミリモル}$ であった。また、前記方法で測定した比較用の部分中和ポリアクリル酸ナトリウムの不溶解分は、83％であった。従って、好適な範囲を超えた高温で以て乾燥させた比較用の部分中和ポリアクリル酸ナトリウムは、固有粘度が所定の範囲を下回ると共に、重合物の熱架橋が起こるため、不溶解分が所定の範囲を大幅に上回っており、それゆえ、各種用途に用いた場合に要求される諸物性に劣っていることが判った。

【0079】〔比較例 3〕 先ず、実施例 1 と同様の重合・操作を行い、ゲル状の反応生成物、即ち、重合物を得た。そして、得られた重合物をハサミを用いて薄く切断した後、熱風循環式乾燥機を用いて 190°C で 4 時間、乾燥させた。従って、該重合物の乾燥温度は、好適な範囲を超えている。得られた乾燥物を、卓上型粉砕機（同上）で粉砕した後、分級することによって 60 メッシュ通過品を得た。

【0080】これにより、比較用の部分中和ポリアクリル酸ナトリウム（中和度 50 モル％）を製造した。前記方法で測定した比較用の部分中和ポリアクリル酸ナトリウムの固有粘度は、 $26 \text{ ml} / \text{ミリモル}$ であった。また、前記方法で測定した比較用の部分中和ポリアクリル酸ナトリウムの不溶解分は、0.1％であった。従って、好適な範囲を超えた高温で以て乾燥させた比較用の部分中和ポリアクリル酸ナトリウムは、重合物の主鎖や架橋点の切断が起こるため、固有粘度が所定の範囲を下回っており、それゆえ、各種用途に用いた場合に要求される諸物性に劣っていることが判った。

【0081】但し、上記比較例 2、3 は、重合物の乾燥温度が好適な範囲を超えている場合において得られる部分中和ポリアクリル酸ナトリウムの物性を説明するために、便宜上、比較例として挙げたものである。それゆえ、上記比較例 2、3 は、本発明にかかる部分中和（メタ）アクリル酸系重合体の製造方法に対する比較例ではなく、酸型単量体および（メタ）アクリル酸塩（A）を主成分として含む単量体成分を重合することによって部分中和（メタ）アクリル酸系重合体を製造しているので、本発明の実施例である。

【0082】〔実施例 7〕 実施例 1 で得られた部分中和ポリアクリル酸ナトリウムを掘削土処理剤として用いて、含水土壌（掘削土）の処理を行った。

【0083】先ず、関東地方において泥水シールド工法を採用した一般土木掘削工事によって発生した泥水を、

脱水プレスすることにより、含水土壌（関東ローム（火山灰質粘性土）やシルト、粘土等を多く含んでいる）を得た。含水土壌の含水比は、108％であった。尚、含水比は、JIS A 1203（含水比試験方法）に基づいて測定され、「 $(\text{水 (g)} / \text{固形分 (g)}) \times 100$ 」で表される数値である。

【0084】次に、釣針状のフック型攪拌翼を備えたプラネタリ式混合機（遊星型混合機）に、上記の含水土壌を所定量仕込んだ。続いて、該含水土壌を 160rpm で攪拌しながら、該含水土壌に、部分中和ポリアクリル酸ナトリウムを、上記含水土壌に対する割合が 0.15％となるように少量ずつ添加・混合して粒状物を得た。

【0085】次いで、得られた粒状物を 160rpm で攪拌しながら、該粒状物に、水硬性物質である生石灰を、上記の含水土壌に対する割合が 3％となるように少量ずつ添加・混合した。これにより、粒子径が $0.5 \text{ mm} \sim 5 \text{ mm}$ の範囲内であり、平均粒子径が 1.5 mm である細粒化物（処理土）を得た。即ち、実施例 1 で得られた部分中和ポリアクリル酸ナトリウムが、掘削土処理剤として好適であることが判った。

【0086】〔比較例 4〕 比較例 1 で得られた比較用の部分中和ポリアクリル酸ナトリウムを掘削土処理剤として用いた以外は、実施例 7 と同様にして、含水土壌（掘削土）の処理を行った。しかしながら、含水土壌は団子状になってしまい、このため、粒状物を得ることは全くできなかった。即ち、比較例 1 で得られた比較用の部分中和ポリアクリル酸ナトリウムが、掘削土処理剤として不適であることが判った。

【0087】

【発明の効果】 本発明にかかる製造方法によれば、例えば、パップ剤用増粘剤、掘削土処理剤、浚渫土処理剤、或いは、各種増粘剤や凝集剤等の各種用途に用いた場合に要求される諸物性に優れた部分中和（メタ）アクリル酸系重合体を提供することができる。即ち、上記各種用途に好適に用いられる部分中和（メタ）アクリル酸系重合体、および、その製造方法を提供することができるという効果を奏する。

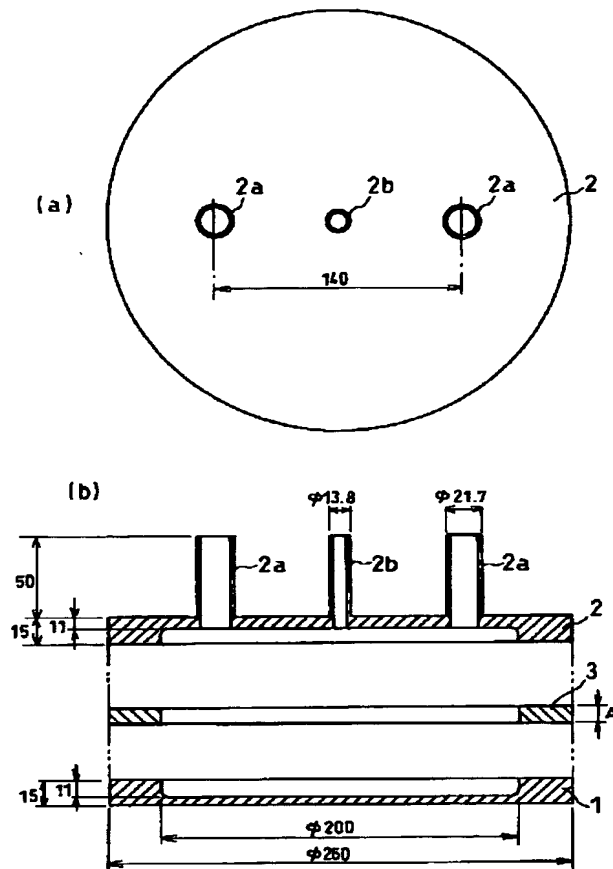
【図面の簡単な説明】

【図 1】 本発明の一実施例において用いた重合容器を示すものであり、(a) は重合容器の平面図、(b) は重合容器の構成を示す断面図である。

【符号の説明】

- 1 容器部
- 2 蓋体部
- 3 パッキング

【図 1】



フロントページの続き

F ターム(参考) 4J011 AA05 BB01
 4J100 AB02R AB03R AB07P AB07R
 AD01R AE18R AE26R AG04R
 AJ01P AJ02P AJ03P AJ08P
 AJ09P AK03Q AK03R AK08Q
 AK08R AK13Q AK13R AL03R
 AL08P AL08R AL09R AM01R
 AM21P AM21R AP01P AP01R
 BA03P BA03R BA08R BA29R
 BA56P BA56R BA62P BA62R
 DA09 DA40 GC26 JA05 JA18
 JA67